

Our ref: KOY-19

Client's ref: F1014-US



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

-----x
In re Application of: K. HAYASHI, et al:

Appln. No. : 10/776,791

Art Unit: 1756

Filed : February 11, 2004

Examiner: John L.
Goodrow

Title : Toner for Electrostatic :
Charge Image Development
and Image Forming Method:

-----x
1.131 DECLARATION

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22312-1450

S i r:

We, the below named, hereby declare and state as follows:

1. We are the Inventors in this Application.
2. We invented the subject matter in this U.S. Application at least as early as August 8, 2001.

3. To evidence the fact that we made the invention in this U.S. Application at least as early as August 8, 2001, attached hereto is a copy of Published Japanese Patent Application No. 2001-240507 (P2001-240507) which was filed in the Japanese Patent Office on August 8, 2001, and was published on February 21, 2003, under Publication No. 2003-50478. Also attached, is an English Translation of the Published '507 Application.
4. We are the Inventors of the subject matter recited in the '507 Application.
5. The text of the '507 Application is substantially the same as the text of this U.S. Application.
6. The tests and Examples reported in the '507 Application were performed by us or under our direct supervision and control at least as early as August 8, 2001. This evidences the fact that we actually reduced to practice the subject matter of this U.S. Application at least as early as August 8, 2001.

7. We hereby declare that all statements made herein of our own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under 18 USC 1001 and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Dated: This 8 day of August 2006, Kenji Hayashi
Kenji HAYASHI

Dated: This 8 day of August 2006, Ken Ohmura
Ken OHMURA

Dated: This 8 day of August 2006, Mikio Kouyama
Mikio KOUYAMA

Encl: Copy of Japanese Patent Application 2001-240507
English Translation of Published '507 Application

DCL/mr

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-50478

(P2003-50478A)

(43) 公開日 平成15年2月21日 (2003.2.21)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

G 0 3 G 9/08
9/087
9/09
15/01

3 6 5

G 0 3 G 9/08
15/01
9/08

3 6 5 2H005
J 2H030
3 3 1
3 2 5
3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号

特願2001-240507(P2001-240507)

(22) 出願日

平成13年8月8日(2001.8.8)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 林 健司

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 大村 健

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 神山 幹夫

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

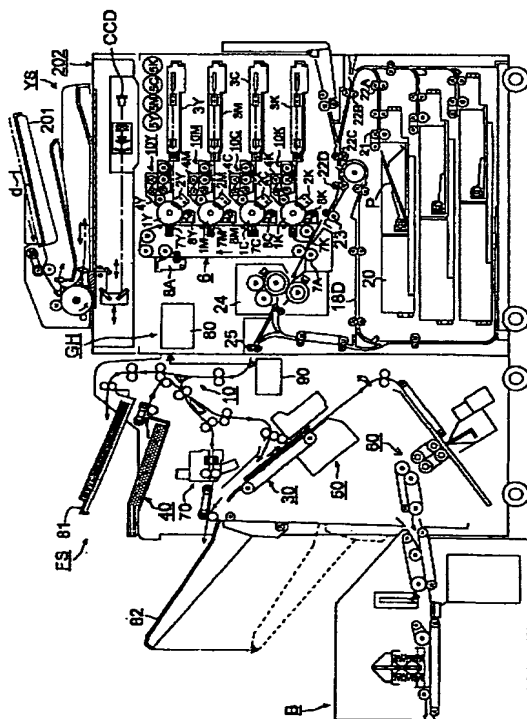
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーと画像形成方法及び画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 定着温度が低く、其れにも関わらず仕上がり画像の透明性の高い静電荷像現像用トナーと、それを用いた両面プリント時も画像間の貼り付きが発生しない高速で画質の高い画像形成装置を提供する。

【解決手段】 少なくとも結晶性化合物、結着樹脂および着色剤を含有する静電荷像現像用トナーの、示差走査熱量計(DSC)により測定された示差熱量曲線が、第1の昇温過程において50~100℃に明確な吸熱ピークを有し、第2の昇温過程においてはそのピーク面積が1/3以下に縮小することを特徴とする静電荷像現像用トナー。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結晶性化合物、結着樹脂および着色剤を含有する静電荷像現像用トナーの、示差走査熱量計(DSC)により測定された示差熱量曲線が、第1の昇温過程において50～100℃に明確な吸熱ピークを有し、第2の昇温過程においてはそのピーク面積が1/3以下に縮小することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 結晶性化合物が結晶性ポリエステルであることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 結着樹脂がカルボキシル基を有する単量体を含み結晶性ポリエステルの酸価が1～8mg/KOHであることを特徴とする請求項2記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 請求項1に記載の静電荷像現像用トナーであって、前記結晶性化合物および重合性単量体を含有する単量体組成物を水相中で重合して形成した微粒子を会合して得られたことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 有彩色着色剤を使用したカラートナーであることを特徴とする請求項1～4の何れか1項記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 請求項1～5の何れか1項記載の静電荷像現像用トナーを使用し、画像形成装置本体にて複数のカラートナーを色重ねてカラー画像を形成し、該本体に接続された製本装置により製本することを特徴とする画像形成方法。

【請求項7】 第1の昇温過程で少なくとも2つの吸熱ピークを有し、請求項1～5の何れか1項記載の静電荷像現像用トナーを使用する画像形成装置であって、排紙ユニットに重畳して排紙されたときの紙温度が、第1の昇温過程において明確な吸熱ピークを有し、第2の昇温過程においてはそのピーク面積が縮小するピークのピーク温度より高く、第2の昇温過程で最も大きい吸熱ピークのピーク温度より低いことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複写機、プリンターに用いられ、定着画像の画質が良く、高い耐傷性を有する静電荷像現像用トナーと画像形成方法及び画像形成装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、高速で高画質を得るための画像形成装置には、殆ど電子写真方式に代表される静電荷像現像方式が用いられている。これは本方式が高速高画質を得ることが出来る以外に、デジタル画像形成やカラー画像形成にも対応でき、長期間安定して良好な画像が得られるためである。

【0003】しかしながら、静電荷像現像方式は幾つかの技術課題も指摘されその改善を求められていることもまた事実であり、その一つに省エネルギー問題がある。本方式の画像形成装置が大きなエネルギーを必要とする理由の一つは、いうまでもなく高温の定着器(定着装置)を用いているためであるから、熱定着時の温度を低くすることが出来れば有効な省エネルギー対策となる。

【0004】従来より、保存性を維持しながら低温で定着するため低融点結晶性化合物を添加したトナーを用いて、定着温度を低下させる技術の開発が行われ、特許出願もなされている(例えば特開2001-147550号公報)。しかし、このような技術は、多量の結晶性化合物を添加するため結晶性化合物による光散乱が発生し、仕上がり画像の透明性に劣るものであった。

【0005】その一方、小型で高速の複写機、プリンターの開発も盛んであり、それとともに両面プリント機能、製本機能を備えた装置の開発も盛んである。

【0006】このような装置に前記のトナーを使用すると、定着画像の温度が冷め切らないまま画像と画像が重なり合い、紙の貼り付きが生じ、重なり合った画像同士がくっついてしまい、無理に剥がせば画像自体を損ねてしまうという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の如き問題を解決するためになされた。

【0008】即ち、本発明の目的は、定着温度が低く、其れにも関わらず仕上がり画像の透明性の高い静電荷像現像用トナーと、それを用いた両面プリント時も画像間の貼り付きが発生しない高速で画質の高い画像形成装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、静電荷像現像用トナー(以下、単にトナーということもある)に、特定の結晶性化合物を含有させ、結晶の融解および特有の熱的挙動を有するトナーとすることにより、耐傷性が良好で、透明性が高く高品質な定着画像を形成することができることを見だし、かかる知見に基いて本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明の目的は、下記構成の何れかを採ることにより達成される。

〔1〕 少なくとも結晶性化合物、結着樹脂および着色剤を含有する静電荷像現像用トナーの、示差走査熱量計(DSC)により測定された示差熱量曲線が、第1の昇温過程において50～100℃に明確な吸熱ピークを有し、第2の昇温過程においてはそのピーク面積が1/3以下に縮小することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0011】〔2〕 結晶性化合物が結晶性ポリエステルであることを特徴とする〔1〕記載の静電荷像現像用

トナー。

【0012】〔3〕 結着樹脂がカルボキシル基を有する単量体を含み結晶性ポリエステルの酸価が1～8mg/KOHであることを特徴とする〔2〕記載の静電荷像現像用トナー。

【0013】〔4〕 〔1〕に記載の静電荷像現像用トナーであって、前記結晶性化合物および重合性単量体を含有する単量体組成物を水相中で重合して形成した微粒子を会合して得られたことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0014】〔5〕 有彩色着色剤を使用したカラートナーであることを特徴とする〔1〕～〔4〕の何れか1項記載の静電荷像現像用トナー。

【0015】〔6〕 〔1〕～〔5〕の何れか1項記載の静電荷像現像用トナーを使用し、画像形成装置本体にて複数のカラートナーを色重ねてカラー画像を形成し、該本体に接続された製本装置により製本することを特徴とする画像形成方法。

【0016】〔7〕 第1の昇温過程で少なくとも2つの吸熱ピークを有し、〔1〕～〔5〕の何れか1項記載の静電荷像現像用トナーを使用する画像形成装置であって、排紙ユニットに重畳して排紙されたときの紙温度が、第1の昇温過程において明確な吸熱ピークを有し、第2の昇温過程においてはそのピーク面積が縮小するピークのピーク温度より高く、第2の昇温過程で最も大きい吸熱ピークのピーク温度より低いことを特徴とする画像形成装置。

【0017】本発明の構成によると、定着温度が低く、其れにも関わらず仕上がり画像の透明性の高い静電荷像現像用トナーが得られ、それをを用いた高速な画像形成装置において、両面プリント時も画像間の貼り付きが発生しないかについては、以下の如く考えられる。

【0018】例えば、未定着トナー像を担持した画像支持体（転写材）を熱ローラ定着器に通して定着するケースを考えてみる。本発明の如き特定の結晶性化合物をトナー粒子中に微分散させたトナーは、加熱によりトナーの結着樹脂が溶解温度に達する前に、結晶性化合物が融解し、結着樹脂と一部が相溶すると考えられる。トナー粒子内の結晶性化合物の有った部分は穴があき、結晶性化合物が相溶した結着樹脂部分は粘度及び弾性率が低下する。この状態のトナー粒子が加熱に加え加圧されると、急速に熔融変形して画像支持体への十分な定着がなされる。

【0019】その後、放冷されて出来たトナー画像中では、本発明の特定の結晶性化合物は結着樹脂から再分離はせず、結着樹脂中に留まるから、結着樹脂部と結晶性化合物微粒子との界面による光の乱反射はなく、トナー画像の透明性が向上する。また、結着樹脂中に留まった結晶性化合物は、排紙時は画像表面に溶出してくることもないから、両面プリント時も画像間の貼り付きが発生

しない。

【0020】本発明の画像形成方法は、静電像担持体に形成された静電荷像をトナーで現像し、前記静電像担持体上に形成されたトナー像を画像支持体に転写し、転写されたトナー像を熱ローラ等により加熱加圧定着して定着画像を得る工程を含む画像形成方法である。

【0021】前記トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤および特定の結晶性化合物を含有し、示差走査熱量計により測定される当該特定の結晶性化合物の示差熱量曲線（DSC曲線ということがある）において、第1の昇温過程において50～100℃に明確な吸熱ピークが少なくとも1つ存在し、第2の昇温過程においてこのピーク面積が、1/3以下までに縮小することを特徴とする。この場合、第1の昇温過程におけるピークの大きさは2J/g以上であり、さらには5J/g以上、特に好ましくは10J/g以上であることが好ましい。このピークが第2の昇温過程において0.7J/g未満になることが好ましく、さらには0.5J/g未満になることが好ましい。

【0022】本発明のトナーにおいて、第1の昇温過程は前述した熱定着工程に相当し、第2の昇温過程は得られた定着画像の熱安定性に対応するといえよう。

【0023】即ち、第1の昇温過程に相当する定着工程では低融点結晶性化合物がトナーの熔融粘度をいち早く低下させることにより、低温で定着することが可能になる。一方、第2の昇温過程では、低融点結晶性化合物が結着樹脂と相溶するためトナー像の光透過性を阻害することがない。また、両面画像が冷却しきれず、結晶性化合物の融点付近で重ね合わされることがあっても、熔融した結晶性化合物による画像間の貼り付きは発生しない。

【0024】但し、他にも吸熱ピークが存在し、それが第2の昇温過程でも大きい吸熱ピークとして存在する場合には、そのピーク温度以下にて排紙され重ね合わされなければ、該大きい吸熱ピークを有する物質の影響により、重ね合わせ時に貼り付き等を起こすことがある。従って、画像形成し定着後の画像支持体を排紙ユニットに重畳して排紙されたときの紙温度が、第1の昇温過程において明確な吸熱ピークを有し、第2の昇温過程においてはそのピーク面積が縮小するピークのピーク温度より高く、第2の昇温過程で最も大きい吸熱ピークのピーク温度より低くないと、問題が出ることになる。ここで用いている排紙ユニットとは排紙トレイ、フィニッシャー、製本装置などのシート後処理装置全てを含むものである。ここに重畳して排紙されたときの紙温度とは、20枚重畳して排紙した時点で19枚目と20枚目の間に熱電対を差し込んで計った温度である。

【0025】更に、本発明の効果の一つに透明な仕上がり画像が得られることがあるが、その点からは、カラー画像を得るのに適している。有彩色の着色剤、具体的

10

20

30

40

50

はシアン、マゼンタ、イエローの各着色剤を用い、色重ねて天然色カラー画像を形成した場合には、画像支持体上のカラートナー画像部分が多く、しかも、色画像が重なっていて、単位面積当たりのトナー付着量も多いので、貼り付き等が起こりやすく、画像同士の耐貼り付き性が高い本発明の特徴が特に生かされる。

【0026】この特徴は、定着画像を画像形成装置から排出されてすぐ製本等にかかる場合、更に発揮されることはいままでのない。

【0027】〔測定法および定義〕

(1) DSC曲線の測定法

本発明において、トナーおよび結晶性化合物におけるDSC曲線は、示差走査熱量計(DSC)により測定される。具体的な測定装置としては、パーキンエルマー社製のDSC-7等を挙げることができる。

【0028】昇温・冷却条件としては、0℃で1分間放置した後、10℃/minの条件で200℃まで昇温する(第1の昇温過程)。次いで、200℃で1分間放置後、10℃/minの条件で0℃まで冷却する(第1の冷却過程)。次いで、0℃で1分間放置した後、10℃/minの条件で200℃まで昇温する(第2の昇温過程)。

【0029】(2) トナーのDSC曲線

第1の昇温過程におけるトナーのDSC曲線において、存在する吸熱ピークのうち、最も低温側のピークの温度を「融解ピーク温度(T1m)(℃)」とする。

【0030】第2の昇温過程におけるトナーのDSC曲線において、存在する吸熱ピークのうち、最も低温側のピークの温度を「融解ピーク温度(T2m)(℃)」とする。

【0031】尚、第1の昇温過程におけるトナーのDSC曲線において、存在する2J/mg以上の発熱ピークであって、第2の昇温過程ではその同じピーク温度をもちピーク面積(当該ピークとベースラインとにより区画される面積)が、0.7J/mg未満に縮小するものを「縮小ピーク」といい、当該縮小ピークが、T1mとすると、30℃>T2m-T1m>15℃であることが好ましい。

【0032】本発明のトナーにおいては、熱定着以前は高温に曝されることは好ましくない。従って、トナーの製造方法としては、従来よく用いられていた混練粉砕法ではなく、特定の結晶性化合物および重合性単量体を含む単量体組成物を水系媒体中で重合する工程を経て得られる粒子からなることが好ましい。

【0033】又、特定の結晶性化合物および重合性単量体を含む単量体組成物を水系媒体で直接的に重合してなる微粒子を着色剤粒子の存在下、会合して得られることが好ましい。

【0034】本発明の結晶性化合物とは、本発明において第2の昇降過程で縮小するピークをトナーに付与する

化合物であるが、特に結晶性ポリエステルが好ましく、特にその中でも酸価が1~8mg/KOHであるものが好ましく、さらには1.5~5mg/KOHが好ましい。酸価が8mg/KOHを超えるものは、フィルミングが発生する可能性があり、1mg/KOHに満たないものは、初めから結着樹脂と相溶するためか、第2の昇温過程で縮小するピークそのものが第1の昇温過程において発生しない場合がある。なお、具体的な化合物については、後段で説明する。

10 【0035】(3) 酸価の測定法

本発明における酸価とは、トナー1g中に存在する酸を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数を示し、いわゆる分子末端等に存在する酸性極性基の量を示す。

【0036】この酸価は、JISのK0070に規定された方法にて測定することが出来る。本発明では測定用溶剤としてトルエン/エタノール(2:1)の混合溶剤を用いた。

20 【0037】又、本発明の結晶性化合物の含有率は、3~40質量部、特に好ましくは5~20質量部がよい。3質量部未満では、定着温度を下げる効果が少なく、40質量部を超えるとトナーの耐衝撃性等が低下もしくは、保存特性が劣化してくる可能性がある。

【0038】又、第2の昇温過程で縮小するピークの第1の昇温過程におけるピーク位置の温度は、50~100℃であるが、55~70℃が好ましく、特に好ましくは58~65℃である。50℃未満のものではトナーの経時保存性等が低下し、100℃を超えるものは定着温度を低くする効果が少なくなる可能性がある。

30 【0039】尚、本発明の静電荷像現像用トナーにおいて、第1の昇温過程においてピークが複数ある場合には、第2の昇温過程において縮小するピークがもっとも低温側に存在することが望ましいことは、上記の説明から容易に理解される。

【0040】

【発明の実施の形態】以下、本発明に用いられる素材や要件、トナー画像定着方法、画像形成方法や画像形成装置について詳細に説明する。

【0041】〔1〕静電荷像現像用トナー

40 本発明のトナーは、熱定着以前は高温に曝されることは好ましくない。従って、トナーの製造方法としては、従来よく用いられていた混練粉砕法ではなく、いわゆる重合法により造られたトナーが好ましい。

【0042】重合法によるトナー製造においても、重合、会合温度を結晶性化合物の融点以下の温度とし、熟成工程も2時間以内とすることが好ましい。

【0043】また、トナー断面を四酸化ルテニウムでブロック染色したとき、結晶性化合物の相が長径0.5~1.0μm、短径0.01~0.1μm程度のドメインを形成する程度に相分離させておくのが好ましい。

【0044】即ち、本発明のトナーにおいては、特定の結晶性化合物および重合性単量体を含有する単量体組成物を水系媒体中で重合する工程を経て得られる粒子からなることが好ましい。

【0045】また、特定の結晶性化合物および重合性単量体を含有する単量体組成物を水系媒体で直接的に重合してなる微粒子を着色剤粒子の存在下、会合して得られることが好ましい。

【0046】更に本発明のトナーは、多段重合法により得られる複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着して得られるトナーであって、前記複合樹脂粒子の最外層以外の領域（中心部または中間層）に結晶性化合物が含有されている構成を有するものが好ましい。

【0047】複合樹脂粒子

本発明のトナーを得るための複合樹脂粒子としては、

（1）高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中心部（核）に離型剤が含有されている複合樹脂粒子、

（2）高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、中間分子量樹脂から形成される1または2以上の中間層と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中間層の少なくとも1の層に離型剤が含有されている複合樹脂粒子、（3）高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中心部（核）に結晶性化合物が含有されている複合樹脂粒子、（4）高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、中間分子量樹脂から形成される1または2以上の中間層と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中間層の少なくとも1の層に結晶性化合物が含有されている複合樹脂粒子を挙げることができる。

【0048】上記のような複合樹脂粒子を塩析／融着することにより、本発明のトナー中に、高分子量樹脂および低分子量樹脂を導入することができる。

【0049】ここに、複合樹脂粒子の中心部（核）を構成する「高分子量樹脂」は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定される分子量分布において、100,000～1,000,000の範囲にピークまたはショルダーを有する樹脂であり、120,000～500,000の範囲にピークまたはショルダーを有するものであることが好ましい。

【0050】かかる高分子量樹脂を導入することにより、得られるトナーに十分な内部凝集力（高温時の耐オフセット性）を付与することができる。

【0051】又、複合樹脂粒子の外層（殻）を構成する「低分子量樹脂」は、GPCにより測定される分子量分布において、1,000～50,000の範囲にピークまたはショルダーを有する樹脂であり、3,000～20,000の範囲にピークまたはショルダーを有するものであることが好ましい。

【0052】かかる低分子量樹脂を導入することにより、得られるトナーに優れた定着性（画像支持体に対する接着力）を付与することができる。

【0053】複合樹脂粒子の中間層を構成する「中間分子量樹脂」は、GPCにより測定される分子量分布において、25,000～150,000の範囲にピークまたはショルダーを有する樹脂であり、1の複合樹脂粒子の中間層を構成する中間分子量樹脂のピーク分子量は、当該複合樹脂粒子の中心部（核）を構成する高分子量樹脂のピーク分子量と、当該複合樹脂粒子の外層（殻）を構成する低分子量樹脂のピーク分子量との間に存在することが必要とされる。

【0054】これにより、当該複合樹脂粒子の中心部（核）と、外層（殻）との間に分子量勾配が形成される。

【0055】本発明のトナーを構成する樹脂の分子量分布は、GPCを使用して測定されたスチレン換算の分子量である。

【0056】GPCによる樹脂の分子量の測定方法としては、測定試料0.5～5.0mg（具体的には1mg）に対してテトラヒドロフラン（THF）を1ml加え、室温にてマグネチックスターラなどを用いて攪拌を行って十分に溶解させる。次いで、ポアサイズ0.45～0.50μmのメンブランフィルターで処理した後にGPCへ注入する。

【0057】GPCの測定条件としては、40℃にてカラムを安定化させ、THFを毎分1mlの流速で流し、1mg/mlの濃度の試料を約100μl注入して測定する。カラムは、市販のポリスチレンゲルカラムを組み合わせて使用することが好ましい。例えば、昭和電工社製のShodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807の組合せや、東ソー社製のTSK gel G1000H、G2000H、G3000H、G4000H、G5000H、G6000H、G7000H、TSK guard columnの組合せなどを挙げることができる。また、検出器としては、屈折率検出器（IR検出器）またはUV検出器を用いることが好ましい。試料の分子量測定では、試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて測定した検量線を用いて算出する。検量線測定用のポリスチレンとしては10点程度用いるとよい。

【0058】本発明のトナーを構成する複合樹脂粒子を得るための重合性単量体としては、ラジカル重合性単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋剤を使用することができる。また、「酸性基を有するラジカル重合性単量体」および「塩基性基を有するラジカル重合性単量体」から選ばれた少なくとも1種類の単量体を使用することが好ましい。

【0059】（1）ラジカル重合性単量体：ラジカル重合性単量体としては特に限定されるものではなく、要求

される特性に応じて、従来公知の単量体を1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0060】かかるラジカル重合性単量体としては、芳香族系ビニル単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を挙げることができる。

【0061】芳香族系ビニル単量体としては、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

【0062】(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル、 γ -アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0063】ビニルエステル系単量体としては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられる。

【0064】ビニルエーテル系単量体としては、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0065】モノオレフィン系単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

【0066】ジオレフィン系単量体としては、例えばブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。

【0067】ハロゲン化オレフィン系単量体としては、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等が挙げられる。

【0068】(2)架橋剤：トナーの特性を改良するための架橋剤として、ラジカル重合性架橋剤を添加してもよい。かかるラジカル重合性架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタク

リレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有する化合物が挙げられる。

【0069】使用する単量体(単量体混合物)に占めるラジカル重合性架橋剤の割合としては0.1~10質量%であることが好ましい。

【0070】(3)酸性基を有するラジカル重合性単量体：酸性基を有するラジカル重合性単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル等のカルボン酸基含有単量体；スチレンスルホン酸、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル等のスルホン酸基含有単量体が挙げられる。

【0071】酸性基を有するラジカル重合性単量体の全部または一部は、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属塩またはカルシウムなどのアルカリ土類金属塩の構造であってもよい。

【0072】使用する単量体(単量体混合物)に占める酸性基を有するラジカル重合性単量体の割合としては0.1~20質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1~15質量%である。

【0073】(4)塩基性基を有するラジカル重合性単量体：塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4級アンモニウム塩等のアミン系化合物を挙げることができる。かかるアミン系化合物の具体例としては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、およびこれらの第4級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩、アクリルアミド、*N*-ブチルアクリルアミド、*N*,*N*-ジブチルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-ブチルメタクリルアミド、*N*-オクタデシルアクリルアミド；ビニルピリジン、ビニルピロリドン；ビニル*N*-メチルピリジニウムクロリド、ビニル*N*-エチルピリジニウムクロリド、*N*,*N*-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、*N*,*N*-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げることができる。

【0074】使用する単量体(単量体混合物)に占める塩基性基を有するラジカル重合性単量体の割合としては0.1~20質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1~15質量%である。

【0075】(5)連鎖移動剤：複合樹脂粒子を構成する樹脂の分子量を調整することを目的として、一般的に用いられる連鎖移動剤を用いることができる。

【0076】連鎖移動剤としては、特に限定されるものではなく、例えばオクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン等のメルカ

ブタン、*n*-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル、ターピノーレン、四臭化炭素および α -メチルスチレンダイマー等が使用される。

【0077】(6) 重合開始剤：複合樹脂粒子を得るためのラジカル重合開始剤は、水溶性のラジカル重合開始剤であれば適宜使用することができる。

【0078】ラジカル重合開始剤の具体例としては、例えば過硫酸塩（過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物（4, 4'-アゾビス4-シアノ吉草酸およびその塩、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩等）、パーオキシド化合物等が挙げられる。

【0079】さらに、上記のラジカル性重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とすることができる。レドックス系開始剤を用いることにより、重合活性が上昇して重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が期待できる。

【0080】重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であれば特に限定されないが、例えば50～90℃の範囲とされる。但し、過酸化水素と還元剤（アスコルビン酸等）との組合せなどの常温開始の重合開始剤を用いることにより、室温またはそれ以上の温度で重合することも可能である。

【0081】(7) 界面活性剤：前述のラジカル重合性単量体を使用して重合を行うためには、界面活性剤を使用して水系媒体中に油滴分散を行う必要がある。この際に使用することのできる界面活性剤としては特に限定されるものではないが、下記のイオン性界面活性剤を好適なもの例として挙げるることができる。

【0082】イオン性界面活性剤としては、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3, 3-ジスルホンジフェニル尿素-4, 4-ジアゾビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2, 2, 5, 5-テトラメチルトリフェニルメタン-4, 4-ジアゾビス- β -ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等）が挙げられる。

【0083】また、ノニオン性界面活性剤も使用することができる。具体的には、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドとポリエチレンオキサイドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキサイド、高級脂肪酸とポリエチレン

グリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキサイドのエステル、ソルビタンエステル等を挙げることができる。

【0084】複合樹脂粒子の重量平均粒径（分散粒子径）は、10～1000nmの範囲にあることが好ましく、更に好ましくは30～300nmの範囲とされる。

【0085】この重量平均粒径は、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定された値である。

10 【0086】本発明のトナーを構成する樹脂成分（複合樹脂粒子により導入される樹脂）のガラス転移温度（ T_g ）は48～74℃の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは52～65℃である。

【0087】また、当該樹脂成分の軟化点は95～140℃の範囲にあることが好ましい。ここで、樹脂成分のガラス転移点（ T_g ）とは、DSCにて測定された値をいい、ベースラインと吸熱ピークの傾きとの交点をガラス転移点とする。具体的には、DSCを用い、100℃まで昇温しその温度にて3分間放置した後に降下温度10℃/minで室温まで冷却する。次いで、このサンプルを昇温速度10℃/minで測定した際に、ガラス転移点以下のベースラインの延長線と、ピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点をガラス転移点として示す。

【0088】ここに、測定装置としては、パーキンエルマー社製のDSC-7等を使用することができる。

30 【0089】また、樹脂成分の軟化点とは、フローテスターを使用して測定された値をいう。具体的には、フローテスター「CFT-500」（島津製作所社製）を用い、ダイスの細孔の径1mm、長さ1mm、荷重20kg/cm²、昇温速度6℃/minの条件下で1cm³の試料を熔融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度を軟化点として示す。

【0090】(8) 離型剤：本発明のトナーは、最外層以外の領域（中心部または中間層）に離型剤を含有する複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られる会合型のトナー粒子からなるのが好ましい。

40 【0091】本発明のトナーを構成する離型剤としては、種々の公知のもので、かつ水中に分散することができるものを例示することができる。具体的には、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ワックス、これらオレフィン系ワックスの変性物、カルナウバワックスやライスワックス等の天然ワックス、脂肪酸ビスアミドなどのアミド系ワックスなどを挙げることができる。

【0092】本発明のトナーを構成する好適な離型剤として、下記一般式（1）で示される結晶性のエステル化合物（以下、「特定のエステル化合物」という）からなるものを挙げることができる。

50 【0093】一般式（1）： $R^1 - (OCO - R^2)$ 。
（式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ、置換基を有してい

てもよい炭素数が1～40の炭化水素基を示し、nは1～4の整数である。)

特定のエステル化合物を示す一般式(1)において、R¹およびR²は、それぞれ、置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。

【0094】炭化水素基R¹の炭素数は1～40とされ、好ましくは1～20、更に好ましくは2～5とされる。

【0095】炭化水素基R²の炭素数は1～40とされ、好ましくは16～30、更に好ましくは18～26とされる。

*【0096】また、一般式(1)において、nは1～4の整数とされ、好ましくは2～4、さらに好ましくは3～4、特に好ましくは4とされる。

【0097】特定のエステル化合物は、アルコールとカルボン酸との脱水縮合反応により好適に合成することができる。

【0098】特定のエステル化合物の具体例としては、下記式1)～22)に示す化合物を例示することができる。

【0099】

*【化1】

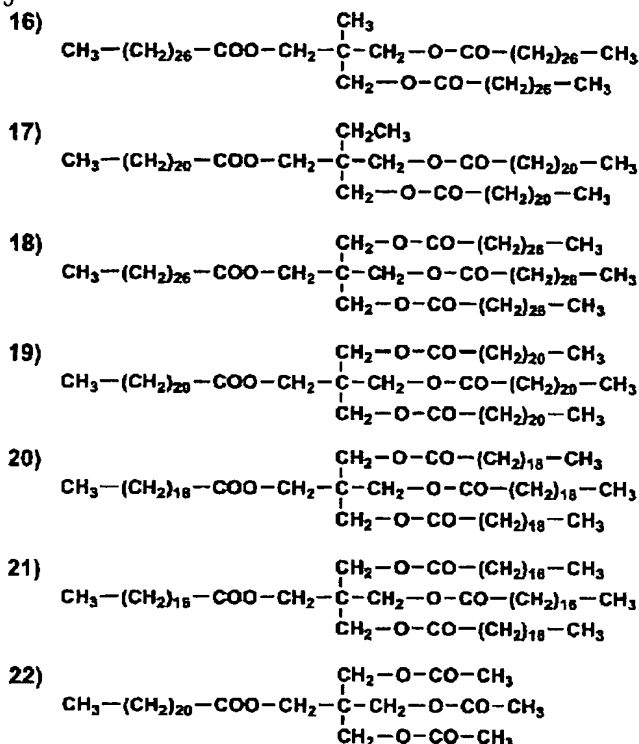
- 1) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 3) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}_3$
- 4) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{19}-\text{CH}_3$
- 5) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$
- 6) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$
- 7) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$
- 8) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{| \text{C}}} -\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$
- 9) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{| \text{C}}} -\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3$
- 10) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$
- 11) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$
- 12) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$
- 13) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$
- 14) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$
- 15) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$

【0100】

【化2】

15

16



【0101】本発明のトナーを構成する離型剤の含有割合としては、通常1～30質量%とされ、好ましくは2～20質量%、更に好ましくは3～15質量%とされる。

【0102】本発明に係わる複合樹脂粒子の最外層には、粒子間接着力を低下させる離型剤が含有されているのが好ましい。当該複合樹脂粒子同士は、塩析/融着工程において強固に接着し、破碎強度の高い融着粒子が形成される。

【0103】〔2〕結晶性化合物

本発明のトナーは、最外層以外の領域（中心部または中間層）に結晶性化合物を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析/融着させて得られる会合型のトナー粒子からなるものが好ましい。

【0104】結晶性化合物としては、特に結晶性化合物としては、特に結晶性ポリエステルが好ましく、数平均分子量は1,500～15,000であることが好ましく、更に好ましくは2,000～10,000とされる。

【0105】1,500～15,000の範囲に数平均分子量を有する結晶性ポリエステルによれば、得られるトナーにおいて、その全体の溶融粘度低下を発揮させるための結着樹脂（無定形高分子）との溶融状態での相溶性が向上され、より低温側での定着性が向上する。この数平均分子量が1,500未満の場合では、結晶性ポリエステルの溶融粘度が過度に低くなり、却って相溶状態が不均一になりやすく、定着性を向上することができにくくなる。一方、数平均分子量が15,000を超える

場合には、結晶性ポリエステルの溶融に時間がかかり、この場合でも相溶状態が不均一になるために、定着性の向上効果が低くなってしまふ。

【0106】ここに、結晶性ポリエステルの数平均分子量とは、下記の条件に従って測定された分子量から求められる値をいう。

【0107】（条件）

- ・使用機種：「LC-6A」（島津製作所社製）
- ・カラム：「ウルトラスタイラジェルPlus」
- ・分析温度：60℃
- ・溶媒：m-クレゾール/クロロベンゼン=3/1（体積比）
- ・検量線：標準ポリスチレン検量線

結晶性ポリエステルの溶融粘度（融点+20℃での溶融粘度）は300dPa・s以下であることが好ましく、更に好ましくは250dPa・s以下とされる。

【0108】溶融粘度が300dPa・s以下である結晶性ポリエステルによれば、得られるトナーにおいて、結着樹脂を含めた全体の溶融粘度を下げる事が可能になり、定着性が向上する。この溶融粘度が300dPa・sを超える場合には、全体の溶融粘度が高くなるために、定着性の向上効果が低くなってしまふ。

【0109】ここに、結晶性ポリエステルの溶融粘度（融点+20℃での溶融粘度）とは、コーンプレート粘度計で測定された値をいう。

【0110】本発明の効果を発揮させるためには、結着樹脂と結晶性ポリエステルとが互いに独立した状態で存在していることが好ましい。すなわち、結晶性ポリエス

30

40

50

テルはシャープに溶解し、その溶融した状態で結着樹脂を溶解する作用が働き、結果としてトナー全体の溶融粘度を下げることで、定着性を向上することができるものである。また、互いに独立して存在することにより、高温側での弾性率の低下を抑えることが可能となるため、耐オフセット性も損なうことがない。

【0111】結晶性ポリエステル構成成分

結晶性ポリエステルとしては、脂肪族ジオールと、脂肪族ジカルボン酸（酸無水物および酸塩化物を含む）とを反応させて得られるポリエステルが好ましい。

【0112】結晶性ポリエステルを得るために使用されるジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-ブテンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフエノールA、ビスフエノールZ、水素添加ビスフエノールA等を挙げることができる。

【0113】結晶性ポリエステルを得るために使用されるジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコ酸、イタコン酸、グルタコ酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-オクタリルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、これらの酸無水物あるいは酸塩化物を挙げることができる。

【0114】特に好ましい結晶性ポリエステルとしては、1, 4-シクロヘキサジメタノールとアジピン酸とを反応して得られるポリエステル、1, 6-ヘキサンジオールとセバシン酸とを反応して得られるポリエステル、エチレングリコールとコハク酸とを反応して得られるポリエステル、エチレングリコールとセバシン酸とを反応して得られるポリエステル、1, 4-ブタンジオールとコハク酸とを反応して得られるポリエステルを挙げることができ、これらのうち、1, 4-シクロヘキサジメタノールとアジピン酸とを反応して得られるポリエステルが最も好ましい。

【0115】〔3〕着色剤

本発明のトナーは、上記の複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着して得られる。

【0116】本発明のトナーを構成する着色剤（複合樹脂粒子との塩析／融着に供される着色剤粒子）としては、各種の無機顔料、有機顔料、染料を挙げることができる。

【0117】無機顔料としては、従来公知のものをを用い

ることができる。具体的な無機顔料を以下に例示する。

【0118】黒色の顔料としては、例えば、ファーンブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。

【0119】これらの無機顔料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2～20質量%であり、好ましくは3～15質量%が選択される。

【0120】磁性トナーとして使用する際には、前述のマグネタイトを添加することができる。この場合には所定の磁気特性を付与する観点から、トナー中に20～60質量%添加することが好ましい。

【0121】本発明で好ましくカラー画像を形成する有機顔料及び染料としても従来公知のものをを用いることができる。具体的な有機顔料及び染料を以下に例示する。

【0122】マゼンタまたはレッド用の顔料としては、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48：1、C. I. ピグメントレッド53：1、C. I. ピグメントレッド57：1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0123】オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー185、C. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー156等が挙げられる。

【0124】グリーンまたはシアン用の顔料としては、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15：2、C. I. ピグメントブルー15：3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

【0125】また、染料としてはC. I. ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、

同122、C. I. ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C. I. ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いる事ができ、またこれらの混合物も用いる事ができる。

【0126】これらの有機顔料及び染料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2~20質量%であり、好ましくは3~15質量%が選択される。

【0127】本発明のトナーを構成する着色剤（着色剤粒子）は、表面改質されていてもよい。ここに、表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができ、具体的にはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等を好ましく用いることができる。

【0128】シランカップリング剤としては、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン等のシロキサン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0129】チタンカップリング剤としては、例えば、味の素社製の「プレナクト」と称する商品名で市販されているTTS、9S、38S、41B、46B、55、138S、238S等、日本曹達社製の市販品A-1、B-1、TOT、TST、TAA、TAT、TLA、TOG、TBSTA、A-10、TBT、B-2、B-4、B-7、B-10、TBSTA-400、TTS、TOA-30、TSDMA、TTAB、TTOP等が挙げられる。

【0130】アルミニウムカップリング剤としては、例えば、味の素社製の「プレナクトAL-M」等が挙げられる。

【0131】これらの表面改質剤の添加量は、着色剤に対して0.01~20質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1~5質量%とされる。

【0132】着色剤粒子の表面改質法としては、着色剤粒子の分散液中に表面改質剤を添加し、この系を加熱して反応させる方法を挙げることができる。

【0133】表面改質された着色剤粒子は、濾過により採取され、同一の溶媒による洗浄処理と濾過処理が繰り返された後、乾燥処理される。

【0134】〔4〕トナーに加えられるその他の添加剤

本発明のトナーを構成するトナー粒子には、荷電制御剤など、結晶性ポリエステル以外の内添剤が含有されていてもよい。

【0135】トナー粒子中に含有される荷電制御剤としては、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。

【0136】本発明のトナーは、離型剤を含有する複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させて得られる会合型のトナー粒子からなるものが好ましい。

【0137】このトナー粒子には、複合樹脂粒子の大きさに相当するサブミクロン領域に、離型剤のドメインが1つ以上存在することになり、当該トナー粒子は、離型剤が微細に分散されたものとなる。

【0138】この様にすると、十分な量の離型剤が導入されるとともに、これを構成するトナー粒子間において、離型剤の存在量にバラツキがない。

【0139】しかも、塩析／融着に供される複合樹脂粒子において、粒子間の接着力を低下させる傾向のある離型剤は、最外層以外の領域（中心部または中間層）に含有され、しかも、当該最外層は、接着性の良好な低分子量樹脂から形成されているので、複合樹脂粒子同士が強固に接着し、破砕強度の高い融着粒子（トナー粒子）が形成される。従って、本発明のトナーは、耐破砕性に優れたものとなる。

【0140】さらに、本発明のトナーは、その製造時から表面に凹凸がある形状を有しており、複合樹脂粒子と着色剤粒子とを水系媒体中で融着して得られる会合型のトナーであるために、トナー粒子間における形状および表面性の差がきわめて小さく、結果として表面性が均一となりやすい。このためにトナー粒子間での定着性に差異を生じにくく、定着性も良好に保つことができるものである。

【0141】〔5〕外添剤

そのまま本発明のトナーを構成することができるが、流動性、帯電性、クリーニング性などを改良するために、当該トナー粒子に、いわゆる外添剤を添加して本発明のトナーを構成してもよい。かかる外添剤としては特に限定されるものではなく、種々の無機微粒子、有機微粒子および滑剤を挙げることができる。

【0142】外添剤として使用できる無機微粒子としては、従来公知のものを挙げることができる。具体的には、シリカ微粒子、チタン微粒子、アルミナ微粒子等を好ましく用いることができる。これら無機微粒子は疎水性であることが好ましい。

【0143】シリカ微粒子の具体例としては、日本アエロジル社製の市販品R-805、R-976、R-974、R-972、R-812、R-809、ヘキスト社製のHVK-2150、H-200、キャボット社製の

市販品TS-720、TS-530、TS-610、H-5、MS-5等が挙げられる。

【0144】チタン微粒子の具体例としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品T-805、T-604、テイカ社製の市販品MT-100S、MT-100B、MT-500BS、MT-600、MT-600SS、JA-1、富士チタン社製の市販品TA-300SI、TA-500、TAF-130、TAF-510、TAF-510T、出光興産社製の市販品ITS、ITO-A、ITO-B、ITO-C等が挙げられる。

【0145】アルミナ微粒子の具体例としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品RFY-C、C-604、石原産業社製の市販品TTO-55等が挙げられる。

【0146】外添剤として使用できる有機微粒子としては、数平均一次粒子径が10~2000nm程度の球形の微粒子を挙げることができる。かかる有機微粒子の構成材料としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、スチレン-メチルメタクリレート共重合体などのを挙げることができる。

【0147】外添剤として使用できる滑剤としては、高級脂肪酸の金属塩を挙げることができる。かかる高級脂肪酸の金属塩の具体例としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸銅、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等のステアリン酸金属塩；オレイン酸亜鉛、オレイン酸マンガン、オレイン酸鉄、オレイン酸銅、オレイン酸マグネシウム等のオレイン酸金属塩；パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸銅、パルミチン酸マグネシウム、パルミチン酸カルシウム等のパルミチン酸金属塩；リノール酸亜鉛、リノール酸カルシウム等のリノール酸金属塩；リシノール酸亜鉛、リシノール酸カルシウムなどのリシノール酸金属塩等が挙げられる。

【0148】外添剤の添加量としては、トナーに対して0.1~5質量%程度であることが好ましい。

【0149】〔6〕本発明のトナー製造方法
本発明の製造方法は、最外層以外の領域に離型剤が含有されている複合樹脂粒子を多段重合法により得る工程（I）と、この工程（I）で得られる複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させる工程（II）とを含む点に特徴を有する。

【0150】本発明の製造方法の一例としては、（1）結晶性ポリエステルが最外層以外の領域（中心部または中間層）に含有されている複合樹脂粒子を得るための多段重合工程（I）、（2）複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させてトナー粒子を得る塩析／融着工程（II）、（3）トナー粒子の分散系から当該トナー粒子を濾別し、当該トナー粒子から界面活性剤などを除去する濾過・洗浄工程、（4）洗浄処理されたトナー粒子を乾燥する乾燥工程、（5）乾燥処理されたトナー粒子に

外添剤を添加する工程から構成される。

【0151】以下、各工程について説明する。

〔多段重合工程（I）〕この多段重合工程（I）は、樹脂粒子（n）の表面に、単量体（n+1）の重合体からなる被覆層（n+1）を形成する多段重合法により、複合樹脂粒子を製造する工程である。

【0152】ここに、製造の安定性、および得られるトナーの破碎強度の観点から三段重合以上の多段重合法を採用することが好ましい。

10 【0153】結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子または被覆層を形成するために好適な重合法としては、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、結晶性ポリエステルを単量体に溶解してなる単量体溶液を、機械的エネルギーを利用して油滴分散させて分散液を調製し、得られた分散液に水溶性重合開始剤を添加して、油滴内でラジカル重合させる方法（以下、この明細書において「ミニエマルジョン法」という）を挙げることができる。なお、水溶性重合開始剤を添加することに代えて、または、当該水溶性重合開始剤を添加するとともに、油溶性の重合開始剤を前記単量体溶液中に添加してもよい。

【0154】機械的に油滴を形成するミニエマルジョン法によれば、通常の乳化重合法とは異なり、油相に溶解させた結晶性ポリエステルが脱離することがなく、形成される樹脂粒子または被覆層内に十分な量の結晶性ポリエステルを導入することができる。

【0155】この重合工程（I）で得られる複合樹脂粒子の粒子径は、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定される重量平均粒径で10~1000nmの範囲にあることが好ましい。

【0156】また、複合樹脂粒子のガラス転移温度（Tg）は48~74℃の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは52~64℃である。

【0157】また、複合樹脂粒子の軟化点は95~140℃の範囲にあることが好ましい。

〔塩析／融着工程（II）〕この塩析／融着工程（II）は、多段重合工程（I）によって得られた複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させる（塩析と融着とを同時に起こさせる）ことによって、不定形（非球形）のトナー粒子を得る工程である。

【0158】この塩析／融着工程（II）においては、複合樹脂粒子および着色剤粒子とともに、荷電制御剤などの内添剤粒子（数平均一次粒子径が10~1000nm程度の微粒子）を塩析／融着させてもよい。

【0159】着色剤粒子は、水性媒体中に分散された状態で塩析／融着処理に供される。着色剤粒子が分散される水性媒体は、臨界ミセル濃度（CMC）以上の濃度で界面活性剤が溶解されている水溶液を挙げることができる。

50 【0160】ここに界面活性剤としては、多段重合工程

(I) で使用した界面活性剤と同一のものを使用することができる。

【0161】着色剤粒子の分散処理に使用する分散機は特に限定されないが、好ましくは、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス (CLEAR MIX)」(エム・テクニク社製)、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリン、圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、ゲッツマンミル、ダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機が挙げられる。

【0162】複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させるためには、複合樹脂粒子および着色剤粒子が分散している分散液中に、臨界凝集濃度以上の塩析剤(凝集剤)を添加するとともに、この分散液を、複合樹脂粒子のガラス転移温度 (T_g) 以上に加熱することが必要である。

【0163】塩析／融着させるために好適な温度範囲としては、($T_g + 10$) ~ ($T_g + 50^\circ\text{C}$) とされ、特に好ましくは ($T_g + 15$) ~ ($T_g + 40^\circ\text{C}$) とされる。

【0164】また、融着を効果的に行なわせるために、水に無限溶解する有機溶媒を添加してもよい。

【0165】ここに、塩析／融着の際に使用する「塩析剤」としては、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩を挙げることができる。

【0166】塩析剤を構成するアルカリ金属としては、リチウム、カリウム、ナトリウム等が挙げられ、塩析剤を構成するアルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられる。これらのうち、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムが好ましい。

【0167】前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属の対イオン(塩を構成する陰イオン)としては、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、炭酸イオン、硫酸イオン等が挙げられる。

【0168】塩析／融着の際に添加することのできる「水に無限溶解する有機溶媒」としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、アセトン等が挙げられる。これらのうち、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールなどの炭素数が3以下のアルコールが好ましく、特に2-プロパノールが好ましい。

【0169】なお、複合樹脂粒子および着色剤粒子が分散している分散液中に塩析剤を添加する際の当該分散液の温度は、複合樹脂粒子のガラス転移温度 (T_g) 以下であることが好ましく、具体的には $5 \sim 55^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましく、更に好ましくは $10^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$ とされる。

【0170】塩析剤を添加するときの分散液の温度が、複合樹脂粒子のガラス転移温度 (T_g) 以上となる場合

には、粒径の制御を行うことが困難となり巨大粒子が生成されやすい。

【0171】このように、この塩析／融着工程 (II) においては、複合樹脂粒子と着色剤粒子とが分散されてなる分散液の温度が、当該複合樹脂粒子のガラス転移温度 (T_g) 以下のときに、当該分散液を攪拌しながら塩析剤を添加し、その後速やかに当該分散液の加熱を開始して、複合樹脂粒子のガラス転移温度 (T_g) 以上の温度とすることが必要である。

10 【0172】濾過・洗浄工程

この濾過・洗浄工程では、上記の工程で得られたトナー粒子の分散系から当該トナー粒子を濾別する濾過処理と、濾別されたトナー粒子(ケーキ状の集合物)から界面活性剤や塩析剤などの付着物を除去する洗浄処理とが施される。

【0173】ここに、濾過処理方法としては、遠心分離法、ヌッチェ等を使用して行う減圧濾過法、フィルタープレス等を使用して行う濾過法など特に限定されるものではない。

20 【0174】乾燥工程

この工程は、洗浄処理されたトナー粒子を乾燥処理する工程である。

【0175】この工程で使用される乾燥機としては、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機などを挙げることができ、静置棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機などを使用することが好ましい。

【0176】乾燥処理されたトナー粒子の水分は、5質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは2質量%以下とされる。

【0177】なお、乾燥処理されたトナー粒子同士が、弱い粒子間引力で凝集している場合には、当該凝集体を解砕処理してもよい。ここに、解砕処理装置としては、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、コーヒーマル、フードプロセッサー等の機械式の解砕装置を使用することができる。

【0178】外添剤の添加工程

この工程は、乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程である。

【0179】外添剤を添加するために使用される装置としては、タービュラーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー、V型混合機などの種々の公知の混合装置を挙げることができる。

【0180】〔7〕トナーの物性

本発明のトナーは、樹脂と離型剤と着色剤を含有するトナーであって、上記定義による破砕強度指数が $0.1 \sim 0.8$ である点に特徴を有する。

【0181】破砕強度指数が 0.8 を超えるトナーは、十分な耐破砕性を有することができず、そのようなトナーを長期にわたる画像形成に供すると、破砕によって生

じた微粉により、フィルミング、カブリ、キャリアスペントなどが発生する。

【0182】一方、破碎強度指数が0.1未満であるトナーは、最低定着温度が高くなる傾向があり、複写機的小型化および低消費電力化などの要請に十分に 대응することができないことがある。

【0183】本発明のトナーの粒径は、体積平均粒径で3~10 μ mであることが好ましく、更に好ましくは3~8 μ mとされる。この粒径は、後に詳述するトナーの製造方法において、凝集剤（塩析剤）の濃度や有機溶媒の添加量、融着時間、重合体の組成によって制御することができる。

【0184】体積平均粒径が3~10 μ mであることにより、定着工程において、飛翔して加熱部材に付着しオフセットを発生させる付着力の大きいトナー微粒子がなくなり、また、転写効率が高くなってハーフトーンの画質が向上し、細線やドット等の画質が向上する。

【0185】トナーの体積平均粒径は、コールターカウンターT A-II、コールターマルチサイザー、SLAD 1100（島津製作所社製レーザー回折式粒径測定装置）等を用いて測定することができる。

【0186】本発明においては、コールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機社製）、パーソナルコンピュータを接続して使用した。前記コールターマルチサイザーにおけるアパーチャーとしては100 μ mのものをを用いて、2 μ m以上（例えば2~40 μ m）のトナーの体積分布を測定して粒度分布および平均粒径を算出した。

【0187】さらに、本発明のトナーとしては、3 μ m以下のトナー粒子の割合が20個数%以下であることが好ましく、2 μ m以下のトナー粒子の割合が10個数%以下であることが更に好ましい。このようなトナー粒子（微粉トナー）の量は、大塚電子社製・電気泳動光散乱光度計ELS-800を用いて測定することができる。このように粒径分布を調整するためには、塩析／融着工程での温度制御を狭くすることが好ましい。具体的にはできるだけすばやく昇温する、すなわち、昇温速度を大きくすることである。この条件としては、昇温までの時間としては30分未満、好ましくは10分未満、さらに、昇温速度としては、1~15℃/分が好ましい。

【0188】本発明のトナーとしては、トナー粒子の粒径をD（ μ m）とすると、自然対数lnDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数（m1）と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数（m2）との和（M）が70%以上であるトナーであることが好ましい。

【0189】相対度数（m1）と相対度数（m2）との和（M）が70%以上であることにより、トナー粒子の

粒度分布の分散が狭くなるので、当該トナーを画像形成工程に用いることにより選択現象の発生を確実に抑制することができる。

【0190】本発明において、前記の個数基準の粒度分布を示すヒストグラムは、自然対数lnD（D：個々のトナー粒子の粒径）を0.23間隔で複数の階級（0~0.23：0.23~0.46：0.46~0.69：0.69~0.92：0.92~1.15：1.15~1.38：1.38~1.61：1.61~1.84：1.84~2.07：2.07~2.30：2.30~2.53：2.53~2.76・・・）に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムであり、このヒストグラムは、下記の条件に従って、コールターマルチサイザーにより測定されたサンプルの粒径データを、1/Oユニットを介してコンピュータに転送し、当該コンピュータにおいて、粒度分布分析プログラムにより作成されたものである。

【0191】測定条件としては、

（1）アパーチャー：100 μ m

（2）サンプル調製法：電解液〔ISOTON R-11（コールターサイエンティフィックジャパン社製）〕50~100mlに界面活性剤（中性洗剤）を適量加えて攪拌し、これに測定試料10~20mgを加える。この系を超音波分散機にて1分間分散処理することにより調製する。

【0192】本発明のトナーは、セミグロス画像を形成するために好適に使用される。ここに、「セミグロス画像」とは、標準光沢度が17~37である画像をいうものとする。本発明において標準光沢度とは、画像形成材料（トナー）が画像形成支持体を90%以上被覆している画像部分において、JIS-Z8741-1983方法2により、入射角75°にてグロスメーターVGS-1D（日本電色工業社製）により測定した値で表す。画像形成材料による画像形成支持体の被覆割合の測定は、高速カラー画像解析装置SPICCA（日本アビオニクス社製）を用いて行った。

【0193】本発明においてセミグロス画像の標準光沢度は17~37とされ、好ましくは17~27とされる。標準光沢度が17未満では、画像の鮮やかさに欠け、十分な質感が得られない。一方、標準光沢度が37を超えると、表面正反射光成分が大きすぎ、十分な質感が得られず、現実性（リアリティ）が不足する。更に、表面が平滑であると内部への入射光量が大きくなり、着色剤の劣化が生じ易く、経時的な画像劣化が生じる。

【0194】〔8〕現像剤

本発明のトナーは、一成分現像剤でも二成分現像剤として用いてもよい。

【0195】一成分現像剤として用いる場合は、非磁性一成分現像剤、あるいはトナー中に0.1~0.5 μ m程度の磁性粒子を含有させ磁性一成分現像剤としたもの

があげられ、いずれも使用することができる。

【0196】また、キャリアと混合して二成分現像剤として用いることができる。この場合は、キャリアの磁性粒子として、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料を用いることができる。特にフェライト粒子が好ましい。上記磁性粒子は、その体積平均粒径としては15~100 μ m、より好ましくは25~80 μ mのものがよい。

【0197】キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス (HELOS)」(シンパティック (SYMPATEC) 社製) により測定することができる。

【0198】キャリアは、磁性粒子が更に樹脂により被覆されているもの、あるいは樹脂中に磁性粒子を分散せたいわゆる樹脂分散型キャリアが好ましい。コーティング用の樹脂組成としては、特に限定は無いが、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、エステル系樹脂或いはフッ素含有重合体系樹脂等が用いられる。また、樹脂分散型キャリアを構成するための樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することができ、例えば、スチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、フェノール樹脂等を使用することができる。

【0199】〔9〕定着方法及び定着装置 (定着器)
図1は、熱ローラ方式の定着装置の一例における構成の概略を示す説明図である。この定着装置24は、記録材Pの未定着トナー像が担持された面 (図1においては、記録材Pの上面) に接するよう配設された、第1の回転体としての加熱ローラ221と、この加熱ローラ221に押圧バネ230により圧着されて定着ニップ部 (定着領域) Nが形成されるよう設けられた、第2の回転体としての加圧ローラ225とを有してなる。

【0200】そして、加熱ローラ221の内部には、加熱源231として例えばハロゲンヒータランプが設けられていると共に、定着ニップ部Nより加熱ローラ221の移動方向 (時計方向) における下流の位置に、温度検出手段232が加熱ローラ221の表面に近接して設けられている。

【0201】加熱ローラ221は、搬送される記録材Pの幅方向 (紙面に対して垂直方向) に伸びる円筒状の芯金222と、この芯金222の外周面に形成された、例えばフッ素樹脂よりなる離型層223とにより構成されている。

【0202】芯金222を構成する材料としては特に限定されるものではないが、アルミニウム、鉄、銅などの金属またはそれらの合金を挙げることができる。

【0203】離型層223を構成するフッ素樹脂としては、例えばPTFE (ポリテトラフルオロエチレン)、PFA (4フッ化エチレン-パーフロアルキルビニル

エーテル共重合体樹脂) などが挙げられる。

【0204】離型層223の厚みは、例えば10~100 μ mであることが好ましく、より好ましくは15~30 μ mである。

【0205】加圧ローラ225は、金属よりなる芯金226と、この芯金226の表面に形成された弾性層227と、この弾性層227の表面に形成された離型層228とにより構成されている。

【0206】芯金226を構成する金属としては特に限定されるものではないが、例えば鉄、アルミニウム、銅などの金属あるいはこれらの合金を挙げることができる。

【0207】弾性層227を構成する弾性体としては、特に限定されるものではなく、ウレタンゴム、シリコンゴムなどの各種軟質ゴムおよびスポンジゴムなどを挙げることができる。

【0208】弾性層227の厚みは、例えば3~10mmであることが好ましく、より好ましくは5~8mmである。

【0209】離型層228は、例えばフッ素樹脂よりなり、例えば4フッ化エチレン-パーフロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂 (PFA) からなるチューブにより構成することができる。

【0210】離型層228の厚みは、例えば20~100 μ mであることが好ましく、より好ましくは30~70 μ mである。

【0211】本発明において使用される定着装置24には、必要に応じて、加熱ローラ221上のトナーをクリーニングするクリーニング機構を付与してもよい。この場合には、シリコンオイルを含浸したパッド、ローラ、ウェブ等によってシリコンオイルを加熱ローラ221に供給することにより、クリーニングする方法を利用することができ、図示の例では、シリコンオイルを、元巻きローラ233と巻き取りローラ234とにより張架されたウェブ235により供給するクリーニング機構237が設けられている。図1において、236は、ウェブ235を加熱ローラ221に対接させるバックアップローラである。

【0212】図2は、熱定着ベルト方式の定着装置の一例における構成の概略を示す説明図である。この定着装置24は、循環移動されるよう加熱ローラ241および上加圧ローラ245に張架された、第1の回転体としての無端状の加熱定着ベルト250と、例えばコイルバネよりなるスプリング247により付勢されると共に、上加圧ローラ245によって加熱定着ベルト250に対接されて定着ニップ部Nを形成する、第2の回転体としての下加圧ローラ246とを備えている。図2において、242は、加熱ローラ241の温度を検知するための温度検知手段、243は、加熱定着ベルト250に付着したトナーを除去するクリーニングローラ、tは、記録材

Pに担持された未定着トナー像である。

【0213】加熱ローラ241は、例えばテフロン(R)よりなり、内部に例えばハロゲンランプよりなる加熱源241Aが設けられている。

【0214】上加圧ローラ245は、その全体が、例えば低硬度の弾性部材451により構成されている。ここに、弾性部材451は、例えばアスカーC硬度が50°以下のものであって、その具体例としては、シリコンゴム、シリコンスポンジゴムなどが挙げられる。

【0215】下加圧ローラ246は、例えばアルミニウムよりなる熱伝導性基体461と、この熱伝導性基体461の表面に形成された弾性層462と、この弾性層462の表面に形成された離型層463とにより構成されている。

【0216】弾性層462を構成する弾性体としては、特に限定されるものではなく、ウレタンゴム、シリコンゴムなどの各種軟質ゴムおよびスポンジゴムなどを挙げることができる。

【0217】弾性層462の厚みは、例えば0.5~10mmであることが好ましく、より好ましくは2~5mmである。

【0218】離型層463は、例えばフッ素樹脂よりなり、例えば4フッ化エチレン-パーフロロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂(PFA)からなるチューブにより構成することができる。

【0219】離型層463の厚みは、例えば20~100μmであることが好ましく、より好ましくは30~70μmである。

【0220】加熱定着ベルト250は、例えば、ニッケルを電鍍加工することにより得られた無端ベルト状の金属基体、あるいは耐熱ポリイミド樹脂よりなる無端ベルト状の樹脂基体と、当該基体の表面に形成された、例えばシリコンゴムよりなる弾性層と、この弾性層の表面に形成された、例えばフッ素樹脂よりなる離型層とにより構成されている。

【0221】離型層の厚みは、例えば10~100μmであることが好ましく、より好ましくは15~30μmである。

【0222】加熱定着ベルト250の上部には、加熱定着ベルト250にオイルを塗布するオイル塗布ローラ251およびオイル塗布ローラ251の表面を清掃するクリーニングローラ252が設けられた構成とすることができ、オイル塗布ローラ251およびクリーニングローラ252は、使用するトナーの離型性や加熱定着ベルト250の表面における離型層の材質によっては不要である。

【0223】〔10〕画像形成方法及び画像形成装置
図3は、本発明の実施の形態に係る画像形成装置の一例であるカラー複写機の構成を説明するための概念図である。

【0224】画像形成装置本体GHは、タンデム型カラー画像形成装置と称せられるもので、複数組の画像形成部10Y、10M、10C、10Kと、ベルト状の中間転写体6と給紙搬送手段及び定着装置24とを有する。又、後処理装置(フィニッシャ)FSとさらに裁断装置Bを備えている。また、画像形成装置本体GHには自動両面コピー用の搬送部(ADU)18Dを備えている。

【0225】イエロー色の画像を形成する画像形成部10Yは、像形成体としての感光体1Yの周囲に配置された帯電手段2Y、露光手段3Y、現像装置4Y及びクリーニング手段8Yを有する。マゼンタ色の画像を形成する画像形成部10Mは、像形成体としての感光体1M、帯電手段2M、露光手段3M、現像装置4M及びクリーニング手段8Mを有する。シアン色の画像を形成する画像形成部10Cは、像形成体としての感光体1C、帯電手段2C、露光手段3C、現像装置4C及びクリーニング手段8Cを有する。黒色画像を形成する画像形成部10Kは、像形成体としての感光体1K、帯電手段2K、露光手段3K、現像装置4K及びクリーニング手段8Kを有する。帯電手段2Yと露光手段3Y、帯電手段2Mと露光手段3M、帯電手段2Cと露光手段3C及び帯電手段2Kと露光手段3Kとは、潜像形成手段を構成する。

【0226】中間転写体6は、無端状のベルトであり、複数のローラにより張架され、回動可能に支持されている。

【0227】画像形成部10Y、10M、10C及び10Kより形成された各色の画像は、回動する中間転写体6上に転写手段7Y、7M、7C及び7Kにより逐次転写されて(1次転写)、合成されたカラー画像が形成される。給紙カセット20内に収容された用紙Pは、給紙手段21により給紙され、給紙ローラ22A、22B、22C、レジストローラ23等を経て、転写手段7Aに搬送され、用紙P上にカラー画像が転写される(2次転写)。カラー画像が転写された用紙Pは、定着装置24により定着処理され、排紙ローラ25に挟持されて後処理装置(フィニッシャ)FSへと送られる。

【0228】一方、転写手段7Aにより用紙Pにカラー画像を転写した後、用紙Pを分離した中間転写体6は、クリーニング手段8Aにより残留トナーが除去される。

【0229】5Y、5M、5C、5Kは、現像装置4Y、4M、4C、4Kにそれぞれ新規トナーを補給するトナー補給手段である。

【0230】画像形成装置本体GHの上部には、自動原稿送り装置201と原稿画像走査露光装置202から成る画像読取装置YSが設置されている。自動原稿送り装置201の原稿台上に載置された原稿dは搬送手段により搬送され、原稿画像走査露光装置202の光学系により原稿の片面又は両面の画像が走査露光され、ラインイメージセンサCCDに読み込まれる。

【0231】ラインイメージセンサCCDにより光電変換されたアナログ信号は、画像処理部において、アナログ処理、A/D変換、シェーディング補正、画像圧縮処理等を行った後、画像書き込み部（露光手段）3Y、3M、3C、3Kに信号を送る。

【0232】自動原稿送り装置201は自動両面原稿搬送手段を備えている。この自動原稿送り装置201は原稿載置台上から給送される多数枚の原稿dの内容を、連続して一挙に取り取り、記憶手段に蓄積する事が可能であるから（電子RDH機能）、複写機能により多数枚の原稿dの内容を複写する場合、或いはファクシミリ機能により多数枚の原稿dを送信する場合等に便利に使用される。

【0233】後処理装置FSには、図示の上段から、固定排紙皿81、表紙給紙手段40、シフト処理搬送部70、第1積載部30、ステープル手段（綴じ手段）50、中折り手段60が、ほぼ垂直方向に縦列配置されている。

【0234】後処理装置FSの図示右上方には搬送手段10が配置されている。また、後処理装置FSの図示左側面には、端綴じ及びシフト処理済みの記録紙Sを積載する昇降排紙皿82が配置されている。

【0235】尚、80は画像形成装置本体GHの動きを制御する制御基板、90は後処理装置（フィニッシャー）FSと裁断装置Bを制御する制御基板である。

【0236】

【実施例】次に、本発明の構成と効果を実施態様に基づいて説明するが、本発明の構成は無論これに限定されるわけではない。

【0237】〔調製例1〕

（1）核粒子の調製（第1段重合）

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた5000mlのセパラブルフラスコに、アニオン系界面活性剤（ドデシルスルホン酸ナトリウム：SDS）7.08gをイオン交換水3010gに溶解させた界面活性剤溶液（水系媒体）を仕込み、窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を60℃に昇温させた。

【0238】この界面活性剤溶液に、重合開始剤（過硫酸カリウム：KPS）9.2gをイオン交換水200gに溶解させた開始剤溶液を添加し、温度を75℃とした後、スチレン70.1g、n-ブチルアクリレート19.9g、メタクリル酸10.9gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下した。この系を75℃にて2時間にわたり加熱、攪拌することにより重合（第1段重合）を行い、ラテックス（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液）を調製した。これを「ラテックス（1H）」とする。

【0239】（2）中間層の形成（第2段重合）

攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン1

05.6g、n-ブチルアクリレート30.0g、メタクリル酸6.4g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル5.6gからなる単量体混合液に、上記式19で表される化合物（融点83℃以下、「例示化合物（19）」という。以下同様の表示方法をとる）56.0g、およびエチレングリコールとコハク酸とを反応して得られる結晶性ポリエステル（mp：66℃、Mn：3,300、酸価3.1mg/KOH以下、「結晶性ポリエステル（1）」という）72gを添加し、60℃に加温し溶解させて単量体溶液を調製した。

【0240】一方、アニオン系界面活性剤（SDS）1.6gをイオン交換水2700mlに溶解させた界面活性剤溶液を60℃に加熱し、この界面活性剤溶液に、核粒子の分散液である前記ラテックス（1H）を固形分換算で28g添加した後、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク社製）により、前記例示化合物（19）の単量体溶液を混合分散させ、均一な分散粒子径（28nm）を有する乳化粒子（油滴）を含む分散液（乳化液）を調製した。

【0241】次いで、この分散液（乳化液）に、重合開始剤（KPS）5.1gをイオン交換水240mlに溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水750mlとを添加し、この系を60℃にて3時間にわたり加熱攪拌することにより重合（第2段重合）を行い、ラテックス（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の表面が中間分子量樹脂により被覆された構造の複合樹脂粒子の分散液）を得た。これを「ラテックス（1HM）」とする。

【0242】（3）外層の形成（第3段重合）

上記のようにして得られたラテックス（1HM）に、重合開始剤（KPS）7.4gをイオン交換水200mlに溶解させた開始剤溶液を添加し、60℃の温度条件下に、スチレン300g、n-ブチルアクリレート95g、メタクリル酸15.3g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル10.4gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間にわたり加熱攪拌することにより重合（第3段重合）を行った後、28℃まで冷却しラテックス（高分子量樹脂からなる中心部と、中間分子量樹脂からなる中間層と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中間層に例示化合物（19）が含有されている複合樹脂粒子の分散液）を得た。このラテックスを「ラテックス（1HML）」とする。

【0243】このラテックス（1HML）を構成する複合樹脂粒子は、138,000、80,000および13,000にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の重量平均粒径は122nmであった。

【0244】〔調製例2〕

（1）核粒子の調製（第1段重合）：攪拌装置を取り付

10

20

30

40

50

けたフラスコ内において、スチレン105.6g、*n*-ブチルアクリレート30.0g、メタクリル酸6.4gからなる単量体混合液に、例示化合物(16)72.0gおよび1,6-ヘキサジオールとセバシン酸とを反応して得られるポリエステル(*mp*:71℃、*Mn*:4,300、酸価4.2mg/KOH、以下「結晶性ポリエステル(2)」という)56.0gを添加し、60℃に加温し溶解させて単量体溶液を調製した。

【0245】一方、アニオン系界面活性剤(SDS)

1.6gをイオン交換水2700mlに溶解させた界面活性剤溶液を60℃に加熱し、この界面活性剤溶液に、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス(CLEAR MIX)」(エム・テック社製)により、前記例示化合物(16)の単量体溶液を混合分散させ、均一な分散粒子径(268nm)を有する乳化粒子(油滴)を含む分散液(乳化液)を調製した。

【0246】次いで、この分散液(乳化液)に、重合開始剤(KPS)5.1gをイオン交換水240mlに溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水750mlとを添加し、この系を60℃にて3時間にわたり加熱攪拌することにより重合(第1段重合)を行い、ラテックス(高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液)を調製した。これを「ラテックス(2H)」とする。

【0247】(2)外層の形成(第2段重合)

上記のようにして得られたラテックス(2H)に、重合開始剤(KPS)14.8gをイオン交換水400mlに溶解させた開始剤溶液を添加し、60℃の温度条件下に、スチレン600g、*n*-ブチルアクリレート190g、メタクリル酸30.0g、*n*-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル20.8gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間にわたり加熱攪拌することにより重合(第2段重合)を行った後、28℃まで冷却しラテックス(高分子量樹脂からなる中心部と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中心部に例示化合物(16)が含有されている複合樹脂粒子の分散液)を得た。このラテックスを「ラテックス(2HL)」とする。

【0248】このラテックス(2HL)を構成する複合樹脂粒子は、168,000および11,000にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の重量平均粒径は126nmであった。

【0249】〔調製例3〕結晶性ポリエステル(1)に代えて、1,4-シクロヘキサジメタノールとアジピン酸とを反応して得られる結晶性ポリエステル(*mp*:97℃、*Mn*:5,400、酸価2.4mg/KOH以下、「結晶性ポリエステル(3)」という)56gを使用して中間層の形成(第2段重合)を行ったこと以外は調製例1と同様にして、ラテックス(高分子量樹脂からなる中心部と、中間分子量樹脂からなる中間層と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中間層に結晶性ポ

リエステル(3)が含有されている複合樹脂粒子の分散液)を得た。このラテックスを「ラテックス(3HML)」とする。

【0250】このラテックス(3HML)を構成する複合樹脂粒子は、138,000、80,000および12,000にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の重量平均粒径は110nmであった。

【0251】〔調製例4〕結晶性ポリエステル(1)に代えて、1,8-オクタジオールとドデセニルコハク酸とを反応して得られる結晶性ポリエステル(*mp*:58℃、*Mn*:5,400、酸価0.4mg/KOH、以下「結晶性ポリエステル(4)」という)56gを使用して中間層の形成(第2段重合)を行ったこと以外は調製例1と同様にして、ラテックス(高分子量樹脂からなる中心部と、中間分子量樹脂からなる中間層と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中間層に結晶性ポリエステル(4)が含有されている複合樹脂粒子の分散液)を得た。このラテックスを「ラテックス(4HML)」とする。

【0252】このラテックス(4HML)を構成する複合樹脂粒子は、135,000、78,000および14,000にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の重量平均粒径は100nmであった。

【0253】〔製造例1Bk〕*n*-ドデシル硫酸ナトリウム59.0gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、カーボンブラック「リーガル330」(キャボット社製)420.0gを徐々に添加し、次いで、「クレアミックス」(エム・テック社製)を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液(以下、「着色剤分散液(Bk)」という)を調製した。この着色剤分散液(Bk)における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定したところ、重量平均粒子径で98nmであった。

【0254】調製例1で得られたラテックス(1HML)420.7g(固形分換算)と、イオン交換水900gと、着色剤分散液(Bk)166gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器(四つ口フラスコ)に入れ攪拌した。内温を30℃に調整した後、この溶液に5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを11.0に調整した。

【0255】次いで、塩化マグネシウム6水和物12.1gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を、攪拌下、30℃にて10分間かけて添加した。3分間放置した後昇温を開始し、この系を6分間かけて60℃まで昇温した(昇温速度:20℃/分)。

【0256】その状態で、「コールターカウンターTA-II」にて会合粒子の粒径を測定し、体積平均粒径が

5. 5 μm になった時点で、塩化ナトリウム80.4gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、さらに、熟成処理として液温度60℃にて2時間にわたり加熱攪拌することにより融着を継続させた。その後、20℃/分の条件で30℃まで冷却し、塩酸を添加してpHを2.0に調整し、攪拌を停止した。

【0257】生成した会合粒子を濾過し、イオン交換水で繰り返し洗浄し、その後、40℃の温風で乾燥することにより、結晶性ポリエステル(1)を含有する体積平均粒径5.7 μm の着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子1Bk」とする。

【0258】〔製造例2Bk〕下記表1に示す処方に従って、ラテックス(1HML)に代えて、調製例2で得られたラテックス(2HL)420.7g(固形分換算)を使用し、熟成処理時間を4時間に変更したこと以外は製造例1Bkと同様にして、離型剤(例示化合物(16))を含有する体積平均粒径5.6 μm の着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子2Bk」とする。

【0259】〔製造例3Bk〕下記表1に示す処方に従って、ラテックス(1HML)に代えて、調製例3で得られたラテックス(3HML)420.7g(固形分換算)を使用したこと以外は製造例1Bkと同様にして、結晶性ポリエステル(3)を含有する体積平均粒径5.8 μm の着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子3Bk」とする。

【0260】〔比較製造例1Bk〕製造例1Bkにおいてラテックス1HMLの代わりにラテックス4HMLを使用した以外は同様にして結晶性ポリエステル(4)を含有する体積平均粒径5.8 μm の着色粒子を得た。

【0261】〔比較製造例2Bk〕製造例1Bkにおいて熟成処理として液温度96℃にて8時間にわたり加熱攪拌することにより融着を継続させたこと以外は同様にして結晶性ポリエステル(1)を含有する体積平均粒径5.8 μm の着色粒子を得た。

【0262】〔製造例1Y〕n-ドデシル硫酸ナトリウム90gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、顔料(C. I. ピグメントイエロー180の水湿潤顔料ペースト)固形分相当で42.0gを徐々に添加し、次いで、「クレアミックス」(エム-テック社製)を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液(以下、「着色剤分散液(Y)」)というのを調製した。この着色剤分散液(Y)における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定したところ、重量平均粒子径で250nmであった。

【0263】着色剤分散液(Bk)に代えて着色剤分散液(Y)166gを使用し、熟成処理時間を4時間に変更したこと以外は製造例1Bkと同様にして、離型剤

(例示化合物(19))を含有する体積平均粒径5.6 μm の着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子1Y」とする。

【0264】〔製造例2Y〕下記表1に示す処方に従って、ラテックス(1HML)に代えて、調製例2で得られたラテックス(2HL)420.7g(固形分換算)を使用したこと以外は製造例1Yと同様にして、離型剤(例示化合物(16))を含有する体積平均粒径5.6 μm の着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子2Y」とする。

【0265】〔製造例3Y〕下記表1に示す処方に従って、ラテックス(1HML)に代えて、調製例3で得られたラテックス(3HML)420.7g(固形分換算)を使用したこと以外は製造例1Yと同様にして、結晶性ポリエステル(1)を含有する体積平均粒径5.7 μm の着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子3Y」とする。

【0266】〔比較製造例1Y〕製造例1Yにおいてラテックス1HMLの代わりにラテックス4HMLを使用した以外は同様にして結晶性ポリエステル(4)を含有する体積平均粒径5.8 μm の着色粒子を得た。

【0267】〔比較製造例2Y〕製造例1Yにおいて熟成処理として液温度96℃にて8時間にわたり加熱攪拌することにより融着を継続させたこと以外は同様にして結晶性ポリエステル(1)を含有する体積平均粒径5.8 μm の着色粒子を得た。

【0268】〔製造例1M〕n-ドデシル硫酸ナトリウム90gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、顔料(C. I. ピグメントレッド184水湿潤顔料ペースト)固形分相当で26.3gを徐々に添加し、次いで、「クレアミックス」(エム-テック社製)を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液(以下、「着色剤分散液(M)」)というのを調製した。この着色剤分散液(M)における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定したところ、重量平均粒子径で221nmであった。

【0269】着色剤分散液(Bk)に代えて着色剤分散液(M)166gを使用し、熟成処理時間を1時間に変更したこと以外は製造例1Bkと同様にして、結晶性ポリエステル(1)を含有する体積平均粒径5.6 μm の着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子1M」とする。

【0270】〔製造例2M〕下記表1に示す処方に従って、ラテックス(1HML)に代えて、調製例2で得られたラテックス(2HL)420.7g(固形分換算)を使用したこと以外は製造例1Mと同様にして、結晶性ポリエステル(2)を含有する体積平均粒径5.8 μm の着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子2M」とする。

【0271】〔製造例3M〕下記表1に示す処方に従って、ラテックス（1HML）に代えて、調製例3で得られたラテックス（3HML）420.7g（固形分換算）を使用したこと以外は製造例1Mと同様にして、結晶性ポリエステル（3）を含有する体積平均粒径5.6μmの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子3M」とする。

【0272】〔比較製造例1M〕製造例1Mにおいてラテックス1HMLの代わりにラテックス4HMLを使用した以外は同様にして結晶性ポリエステル（4）を含有する体積平均粒径5.8μmの着色粒子を得た。

【0273】〔比較製造例2M〕製造例1Mにおいて熟成処理として液温度96℃にて8時間にわたり加熱攪拌することにより融着を継続させたこと以外は同様にして結晶性ポリエステル（1）を含有する体積平均粒径5.8μmの着色粒子を得た。

【0274】〔製造例1C〕n-ドデシル硫酸ナトリウム90gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、顔料（C.I.ピグメントブルー15：3水浸潤顔料ペースト）固形分相当で26.3gを徐々に添加し、次いで、「クレアミックス」（エム・テクニク社製）を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液（以下、「着色剤分散液（C）」という）を調製した。この着色剤分散液（C）における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、重量平均粒子径で217nmであった。

【0275】着色剤分散液（Bk）に代えて着色剤分散液（C）166gを使用し、熟成処理時間を1時間に変更したこと以外は製造例1Bkと同様にして、離型剤（例示化合物（19））を含有する体積平均粒径5.9μmの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子1C」とする。

【0276】〔製造例2C〕下記表1に示す処方に従って、ラテックス（1HML）に代えて、調製例2で得られたラテックス（2HL）420.7g（固形分換算）を使用したこと以外は製造例1Cと同様にして、離型剤（例示化合物（16））を含有する体積平均粒径5.6

μmの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子2C」とする。

【0277】〔製造例3C〕下記表1に示す処方に従って、ラテックス（1HML）に代えて、調製例3で得られたラテックス（3HML）420.7g（固形分換算）を使用したこと以外は製造例1Cと同様にして、結晶性ポリエステル（3）を含有する体積平均粒径5.6μmの着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子3C」とする。

【0278】〔比較製造例1C〕製造例1Cにおいてラテックス1HMLの代わりにラテックス4HMLを使用した以外は同様にして結晶性ポリエステル（4）を含有する体積平均粒径5.8μmの着色粒子を得た。

【0279】〔比較製造例2C〕製造例1Cにおいて熟成処理として液温度96℃にて8時間にわたり加熱攪拌することにより融着を継続させたこと以外は同様にして結晶性ポリエステル（1）を含有する体積平均粒径5.8μmの着色粒子を得た。

【0280】以上のようにして得られた着色粒子1Bk～3Bk、比較用着色粒子1Bk、2Bk、着色粒子1Y～3Y、比較用着色粒子1Y、2Y、着色粒子1M～3M、比較用着色粒子1M、2M、着色粒子1C～3C、比較用着色粒子1C、2Cの各々に、疎水性シリカ（数平均一次粒子径＝10nm、疎水化度＝63）を1.0質量%となる割合で添加するとともに、疎水性酸化チタン（数平均一次粒子径＝25nm、疎水化度＝60）を1.2質量%となる割合でそれぞれ添加し、ヘンシェルミキサーにより混合し、各着色粒子に対応するトナーを得た。

【0281】なお、これらの着色粒子について、疎水性シリカおよび疎水性酸化チタンの添加によっては、その形状および粒径は変化しない。

【0282】このようにして疎水性シリカおよび疎水性酸化チタンが添加された着色粒子の各々について、DSC曲線を測定した。結果を下記表1に示す。

【0283】

【表1】

	結晶性化合物	結晶性 ポリエステル の酸価 mg/KOH	ラテックス	結合性化合物 の重合性単量体 を100とした ときの添加量 質量部	トナー の種類	縮小ピークの第1の 昇温過程における		縮小ピークの 第2昇温過程 における 吸熱量 J/g
						ピーク位置 ℃	吸熱量 J/g	
実施例1用	結晶性 ポリエステル(1)	3.1	1 HML	11	1Bk	65	3.4	0.2
					1Y	65	3.4	0.1
					1M	65	3.3	0.2
					1C	64	3.4	0.2
実施例2用	結晶性 ポリエステル(2)	4.2	2 HML	5.6	2Bk	71	2.1	0.4
					2Y	70	2	0.3
					2M	71	2.1	0.3
					2C	70	2.1	0.3
実施例3用	結晶性 ポリエステル(3)	2.4	3 HML	11	3Bk	96	2.8	0.1
					3Y	96	2.7	0.1
					3M	97	2.8	0.1
					3C	96	2.8	0.2
比較例1用	結晶性 ポリエステル(4)	0.4	4 HML	11	比較用1Bk	58	2.5	2.2
					比較用1Y	59	2.4	2.2
					比較用1M	58	2.5	2.1
					比較用1C	58	2.4	2.3
比較例2用	結晶性 ポリエステル(1)	3.1	1 HML	11	比較用2Bk	65	0.3	0.2
					比較用2Y	65	0.2	0.2
					比較用2M	64	0.3	0.2
					比較用2C	65	0.3	0.1

【0284】疎水性シリカおよび疎水性酸化チタンが添加された着色粒子の各々と、アクリル樹脂を被覆した体積平均粒径60 μ mのフェライトキャリアとを混合し、トナー濃度が6質量%の現像剤を調製した。

【0285】これらの現像剤を、着色粒子1Bk～3Bk、比較用着色粒子1Bk、2Bk、着色粒子1Y～3Y、比較用着色粒子1Y、2Y、着色粒子1M～3M、比較用着色粒子1M、2M、着色粒子1C～3C、比較用着色粒子1C、2Cに対応して、現像剤1Bk～3Bk、比較用現像剤1Bk、2Bk、現像剤1Y～3Y、比較用現像剤1Y、2Y、現像剤1M～3M、比較用現像剤1M、2M、現像剤1C～3C、比較用現像剤1C、2Cとする。

【0286】実施例1～3および比較例1、2
下記表1に示す組合せに従って、現像剤および比較用現像剤の各々を使用し、中間転写方式のカラー複写機「Konica9128」（コニカ社製）を毎分45枚、自動両面プリントユニット、ステイプルソーターを取り付けた改造機により、高温常湿環境下（温度33℃、相対湿度50%）において、フルカラー画像（Y/M/C/Bkそれぞれの画素率が50%）を転写紙両面に連続して形成する実写テストを行うことにより、OHP透過性、最低定着温度、両面画像の貼り付きについて評価した。

【0287】OHP透過性

画像の透過性（透明性）にて評価した。OHP画像の透過性については下記方法にて評価した。

【0288】本発明および比較用現像剤によって、上記画像形成方法によりOHP上に、透過画像（OHP画像）を作製（定着温度は170℃）し、以下に示す方法

で評価した。なお、トナー付着量は0.7 \pm 0.05（mg/cm²）の範囲で評価した。

【0289】定着された画像について、日立製作所製「330型自記分光光度計」によりトナーが担持されていないOHPシートをリファレンスとして画像の可視分光透過率を測定し、イエロートナーでは650nmと450nmでの分光透過率の差、マゼンタトナーでは650nmと550nmでの分光透過率の差、シアントナーでは500nmと600nmでの分光透過率の差を求め、OHP画像の透過性の尺度とした。この値が70%以上である場合、良好な透過性であると判断し得る。

【0290】最低定着温度

加熱ローラの温度（定着温度）を120～200℃まで5℃刻みで変化（上昇）させて形成した定着画像の各々について、定着率を測定し、下記に示す定着率が90%に達したときの加熱ローラの温度を最低定着温度とした。

【0291】165℃以下であれば良好である。

両面画像の貼り付き

両面プリント画像を50枚排出し、30℃以下になるまで放置した後、紙を一枚ずつめくり、下記の基準で評価した。紙の排出温度は、20枚排出した時点で紙の間に熱伝対を差し込み排紙温度を測定した。

【0292】

◎：貼り付きがまったくない

△：紙を剥がすときパリパリ音がするが画像に汚染がない

×：紙を剥がしたとき、一方の画像がもう一方の画像に転移、汚染する

【0293】

【表2】

	OHP透過性			最低定着温度 (°C)	両面画像 の貼り付き
	イエロー	マゼンタ	シアン		
実施例1	94	93	92	125	◎
実施例2	87	85	84	140	◎
実施例3	78	75	76	160	◎
比較例1	54	51	50	145	×
比較例2	68	67	65	195	△

【0294】本発明内の実施例1～3は、何れの特性も充分な性能を有しているが、本発明外の比較例1及び2は、問題がある特性が多いことがわかる。

【0295】

【発明の効果】本発明により、定着温度が低く、其れにも関わらず仕上がり画像の透明性の高い静電荷像現像用トナーと、それを用いた両面プリント時も画像間の貼り付きが発生しない高速で画質の高い画像形成装置を提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】熱ローラ方式の定着装置の一例における構成の概略を示す説明図。

【図2】熱定着ベルト方式の定着装置の一例における構成の概略を示す説明図。

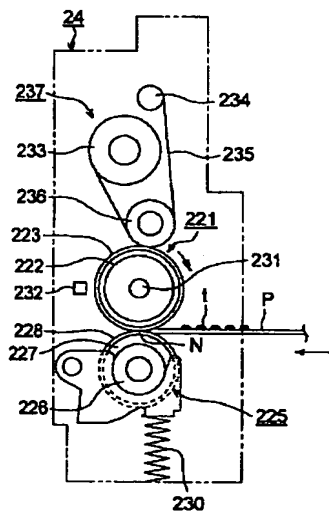
【図3】本発明の画像形成装置の一例であるカラー複写機の構成を説明する概念図。

【符号の説明】

* 1 Y、1 M、1 C、1 K 感光体
2 Y、2 M、2 C、2 K 帯電手段
3 Y、3 M、3 C、3 K 露光手段
4 Y、4 M、4 C、4 K 現像装置
6 中間転写体
7 Y、7 M、7 C、7 K 転写手段
8 Y、8 M、8 C、8 K クリーニング手段
10 Y、10 M、10 C、10 K 画像形成部
20 給紙カセット
22 A、22 B、22 C 給紙ローラ
23 レジストローラ
25 排紙ローラ
30 第1積載部
40 表紙給紙手段
50 ステープル手段（綴じ手段）
201 自動原稿送り装置

*

【図1】



【図2】

